

-1- (JAPIO)

AN - 93-187230

TI - EXHAUST EMISSION PURIFIER FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

PA - (2000320) TOYOTA MOTOR CORP; (2000360) TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

IN - KATO, KENJI; INOUE, TOKUTA; NOHIRA, HIDETAKA; NAKANISHI, KIYOSHI; IGUCHI, SATORU; KIHARA, TETSUO; MURAKI, HIDEAKI

PN - 93.07.27 J05187230, JP 05-187230

AP - 92.01.14 92JP-023279, 04-23279

SO - 93.11.11 SECT. M, SECTION NO. 1509; VOL. 17, NO. 612, PG. 118.

IC - F01N-003/28; B01D-053/36; F01N-003/10; F02D-035/00

JC - 21.2 (ENGINES & TURBINES, PRIME MOVERS--Internal Combustion); 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY--Processing Operations); 32.1 (POLLUTION CONTROL--Exhaust Disposal)

FKW - R037 (CHEMISTRY--Exhaust Gas Denitration)

AB - PURPOSE: To prevent deterioration of an NOX catalyst at a high HC density period, in an exhaust emission purifier having an NOX catalyst containing quantities of La and platinum.

CONSTITUTION: An NOX catalyst 6 containing quantities of La (0.03mol/lcat or more) and platinum is disposed in the exhaust gas passage 4 of a lean combustible internal combustion engine 2, and an HC reducing means formed of a three-dimensional catalyst 8 or a catalyst oxide is disposed on the upper stream of the NOX catalyst. Even when HC density is increased at the time of stoic, etc., HC in exhaust gas is reduced by an HC reducing means, and poisoning of platinum of the NOX catalyst 6 by HC adsorption is prevented and durability of a system is improved.

KEASEL

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-187230

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/28	3 0 1 E	9150-3G		
B 0 1 D 53/36	1 0 3 B	9042-4D		
F 0 1 N 3/10		A 7910-3G		
F 0 2 D 35/00	3 0 1 G	9038-3G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-23279

(22)出願日 平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 加藤 健治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 田渕 経雄

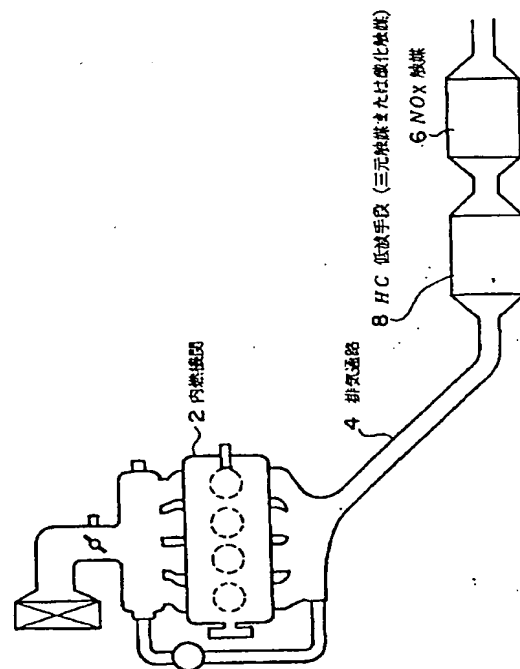
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【目的】 Laを多く含むかつ白金を含むNO_x触媒を備えた排気浄化装置における高HC濃度時のNO_x触媒の劣化を防止すること。

【構成】 希薄燃焼可能な内燃機関2の排気通路4に、Laを多く含む(0.03mol/lcat以上)かつ白金を含むNO_x触媒6を配設し、その上流に三元触媒8または酸化触媒等から成るHC低減手段を配設した。これによって、ストイキ時等HC濃度が増えても、排気ガス中のHCをHC低減手段で低減して、NO_x触媒6の白金のHC吸着被毒を防止し、システムの耐久性を向上させた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希薄空燃比域で燃焼可能な内燃機関およびその排気通路と、

前記排気通路に設置された、希土類元素を 0.03mol/lcat 以上の割合で担持すると共に白金を担持した、希薄空燃比域の排気中で NO_x を浄化可能な NO_x 触媒と、

前記排気通路のうち前記 NO_x 触媒の上流側の部分に設置された HC 低減手段と、を備えた内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、希薄燃焼可能な内燃機関の排気ガス中の NO_x を高 NO_x 浄化率で浄化できる、内燃機関の排気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境の保護の観点から、自動車から排出される CO_2 が問題とされ、その解決策として希薄燃焼（リーンバーン）が有望とされている。しかし、三元触媒は希薄空燃比域の酸素過剰排気ガス条件下で NO_x 浄化能力をほとんどもたないため、酸素過剰条件下でも NO_x を浄化する NO_x 触媒およびそのシステムの開発が望まれている。

【0003】酸素過剰条件下でも比較的高い NO_x 浄化率を示す NO_x 触媒として現在研究が進められているものに、 Cu 等の遷移金属をイオン交換してゼオライトに担持したゼオライト系触媒（特開平1-139145号公報）、 Pt 等の貴金属をアルミナやゼオライトに担持した Pt 系触媒等がある。 Pt 系触媒は、特開昭61-112715号公報にも開示されているように、通常 La 等の希土類元素を含んでいる。しかし、従来の触媒における La の含有量は 0.01mol/lcat （ mol/lcat は触媒容積1リットルあたりの La のモル数を示す）以下と小さい。

【0004】発明者等による触媒開発試験研究において、触媒中における La 等の希土類元素の量を増大すると、たとえば 0.03mol/lcat 以上に増大すると、 NO_x 触媒の NO_x 浄化率が著しく高まり、とくに、空燃比がストイキ（理論空燃比）からリーン（希薄空燃比）に変化する過渡時にとくに高くなることが判明し、その種の NO_x 触媒の特許出願がなされた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、 La 等の希土類元素の担持量を増大させた NO_x 触媒は、発明者等の更なる試験研究によれば、触媒の入ガスの HC 濃度がある HC 濃度以上に増大すると、該 NO_x 触媒の NO_x 浄化率が短期間のうちに急激に低減することが判明した。

【0006】本発明の目的は、 La 等の希土類元素を従来よりも多量に担持させた NO_x 触媒を用いて、希薄空燃比域で燃焼可能な内燃機関の排気ガス中の NO_x を浄

化する場合、 HC 濃度増大による触媒の NO_x 浄化率の低下を防止できる内燃機関の排気浄化装置（システム）を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次の、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置によって達成される。すなわち、希薄空燃比域で燃焼可能な内燃機関およびその排気通路と、前記排気通路に設置された、希土類元素を 0.03mol/lcat 以上の割合で担持すると共に白金を担持した、希薄空燃比域の排気中で NO_x を浄化可能な NO_x 触媒と、前記排気通路のうち前記 NO_x 触媒の上流側の部分に設置された HC 低減手段と、を備えた内燃機関の排気浄化装置。

【0008】

【作用】 La 等の希土類元素を多量に含む NO_x 触媒において、触媒入ガスの HC 濃度が増大したときに、 NO_x 浄化率が低下するのは、白金の HC 被毒によるものと推定される。

【0009】本発明では、 NO_x 触媒の上流側に三元触媒または酸化触媒等の HC 低減手段（たとえば、貴金属系または卑金属系触媒、 Cu または Co 系ゼオライト触媒を含む）を設けたので、排気ガス中の HC はこの HC 低減手段で低減され、 NO_x 触媒の入ガス中の HC 濃度は小となり、 NO_x 触媒の HC 被毒は抑えられ、長期間にわたって良好な NO_x 浄化率を保ち続けることができる。

【0010】

【実施例】以下に、本発明の望ましい実施例を図面を参照して説明する。図1、図2は本発明の第1実施例のシステム構成を示している。図1において、内燃機関2は、希薄空燃比域で燃焼可能な機関からなり、ガソリン機関であってもディーゼル機関であってもよい。リーンバーンガソリン機関の場合は、定常走行時、加速減速時には空燃比リーンで運転され、アイドル時にはストイキ（理論空燃比）で運転される。

【0011】内燃機関2の排気通路4には、望ましくは車両の床下部分に、希土類元素たとえば La （ランタン）を 0.03mol/lcat （ mol/lcat は触媒容積1リットルあたりの担持量以上の割合で担持すると共に白金（ Pt ）を担持した、希薄空燃比域（空燃比がストイキよりリーンの領域）の排気中で NO_x を浄化可能な NO_x 触媒6が配置されている。 NO_x 触媒6の担体はアルミナやシリカ系のものであるが、他種の担体を用いてもよい。白金の担持量には特別な制限はないが、例えば、 0.5g/lcat 程度を担持させればよい。 NO_x 触媒6の配置位置を車両床下とするのは、 NO_x 触媒6が比較的低温域で高い NO_x 浄化率を示すので、排気通路の低温となるとところに配設するためである。

【0012】内燃機関2の排気通路4のうち、 NO_x 触

媒6よりも上流側の部分には、排気ガス中のHCを低減させるHC低減手段としての三元触媒8または酸化触媒が配置されている。三元触媒8または酸化触媒の中には、貴金属系(Pt、Rh、Pdなど)、卑金属系(Cu、Fe、Mnなど)、CuあるいはCo系ゼオライト触媒などを含む。三元触媒8または酸化触媒でHC、COが酸化されて排気ガス温が上がるが、それでもNO_x触媒6の入りガスは適当な低温に維持されることが望ましい。

【0013】第1実施例においては、NO_x触媒6は、希土類元素はLaであり、Laを0.03mol/lcat以上、とくに0.5-1mol/lcatの割合で含みかつ白金を含む触媒から成る。NO_x触媒6の担体はアルミナであり、それにLaを担持し、LaにPtを担持してある。

【0014】このNO_x触媒と従来公知の種々の触媒のNO_x浄化率-空燃比特性を比較すると図6に示すようになる。図6のAに示すように三元触媒C_{CR0}は空燃比リーン域ではNO_x浄化能力をほとんど持たない。図6のBに示すようにアルミナにPtのみを担持したPt/アルミナ触媒から成るNO_x触媒(三元触媒と異なりRhをもたない)は、空燃比リーン域およびストイキで、良好なNO_x浄化率をもつ。ただしPt/アルミナ触媒はRhをもたないので空燃比リッチ域におけるNO_x浄化能力は三元触媒に比べて急激に低下する。

【0015】アルミナにLaを担持しそれにPtを担持したLa系触媒は、空燃比リーンの定常状態でPt/アルミナ触媒と同等かそれ以上のNO_x浄化能力をもつ。

【0016】即ち図6のDに示すように、La系のNO_x触媒は、La含有量が0.03mol/lcat以上と多い場合、とくに0.05-1mol/lcatの場合、空燃比がストイキからリーンに変化したときに、図5の太線に示すように、数分間にわたってNO_x浄化率が大幅に向上する。たとえば、定常時のNO_x触媒のNO_x浄化率が約35%程度であったものが空燃比がストイキからリーンに変化したときには過渡的に95%程度に著しく向上する。したがって、NO_x触媒6は、空燃比がストイキからリーンに変化したときに過渡的に、図6のDに示すような高いNO_x浄化率を示す。しかし、La含有量が従来触媒のように0.01mol/lcat以下と少ない場合は、空燃比がストイキからリーンに変化したときのNO_x浄化率の向上は、図5の細線に示すように、小さい。

【0017】La等の希土類元素を0.03mol/lcat以上の割合で担持したNO_x触媒6は、図5に示すように、空燃比がストイキからリーンに変化したときに(アイドルから加速に変化したとき)、過渡的に高いNO_x浄化率を示すが、空燃比がリーンからストイキに変化したときは、NO_x浄化率が過渡的に一時低下する。その理由は、Laは、空燃比がストイキからリーン

変化したときにNO_xを吸着、分解するが、数分して吸着能力が飽和するとNO_x浄化率は定常のNO_x浄化率に戻り、空燃比がリーンからストイキに変化したときにそれまで吸着しまだ分解しきらなかったNO_xを過渡的に一部脱離するからであると推定される。

【0018】また、La等の希土類元素を含むNO_x触媒6は、図5に示すように、アイドル時等のストイキ時にもNO_x浄化能力をもち、触媒の出ガスのNO_x濃度は入ガスのNO_x濃度に比べて低減する。その理由は、アイドルでは空間速度SVが小のためNO_xがNO_x触媒で浄化されやすいこと、また、NO_x濃度がある程度多いときの方がNO_x浄化率が向上するがアイドル時に離脱されたNO_xによって排気ガスのNO_x濃度が一時的に上りNO_x浄化率が一時的に向上するためと推定される。

【0019】Laを多く踏むNO_x触媒6の下流に、Laの少ない第2のNO_x触媒または、三元触媒あるいは酸化触媒を配置してもよい。その理由は、空燃比がリーンの定常運転時、加速時には、NO_x触媒6で主にNO_xを浄化し、空燃比変動の過渡時には、空燃比がストイキからリーンに変化する時にはNO_x触媒6でNO_x浄化率を上げ、空燃比がリーンからストイキに変化する時にはNO_x触媒6で一時的に離脱されたNO_xを下流側の触媒で浄化するためである。ただし、下流側の触媒は、本発明では、必須のものではない。

【0020】図4は、空燃比A/Fをリーン(A/F=20)に一定に保ち、触媒入りガスのHC(炭化水素)濃度を変化させた場合の、Laを多く含むNO_x触媒6のNO_x浄化率の変化を示している。図4から分るように、Laを多く含むNO_x濃度6は、触媒入りガスのHC濃度がある一定値以上に増大すると、急激に低下する。これは、NO_x触媒6中の白金がHCの吸着被毒(自己被毒)を生じるためであると推定される。

【0021】NO_x触媒6の上流側に三元触媒8または酸化触媒等のHC低減手段を設けるのは、NO_x触媒6の上流側で排気ガス中のHC量を低減することにより、NO_x触媒6の入りガスのHC濃度を、HCが増えるストイキ時においても、NO_x触媒6が急激なNO_x浄化率を示し始めるHC濃度以下に低減するためである。

【0022】NO_x触媒6が良好なNO_x浄化率を示すためには、還元剤としてのHC、COが適量に触媒入りガス中に含まれていることが必要である。NO_x触媒6のHC被毒を防止するために、NO_x触媒6の上流に三元触媒8または酸化触媒を設置すると、触媒入りガス中のHC、COがアイドル時のストイキ時に不足するようになる可能性もあるが、そのときは、空燃比をストイキよりややリッチにすることにより、排気ガス中のHC、COを増大することができ、HC量を、NO_x触媒6のNO_x浄化率を高く保ちかつNO_x触媒6の白金のHC吸着被毒も生じさせない適量のHCに調整することがで

きる。

【0023】図3は、本発明の第2実施例の内燃機関の排気浄化装置（システム）を示している。第2実施例においては、内燃機関2、排気通路4、Laを0.03mol/lcat以上の割合で含みかつ白金を含むNOx触媒6は、第1実施例に準じるので、第1実施例と同じ符号を付すことにより、部材2、4、6の説明は省略する。

【0024】第2実施例が第1実施例と異なる点は、第2実施例においては、HC低減手段が、排気マニホールド直下に配置される、三元触媒から成るスタート触媒8から成ることである。スタート触媒は、エンジン始動直後にできるだけ速やかに活性化温度にならないので、排気ガス温がまだ高温の排気マニホールド直下に置かれるのが通常である。

【0025】三元触媒から成るスタート触媒8がNOx触媒6の上流に配置されることにより、NOx触媒6の入りガスのHC濃度が、アイドル時のストイキ時においても、NOx触媒6の白金のHC吸着被毒を生じさせない濃度に維持される。

【0026】また、スタート触媒8は排気マニホールド直下に配置され、NOx触媒6は車両床下配置のため、スタート触媒8とNOx触媒6は約1.5m離れている。したがって、スタート触媒8でHC、COが酸化されて排気ガス温が約100℃上昇しても、NOx触媒6に至る迄には、排気管を通過している間の自然放熱により適当に冷却され、NOx触媒6の入りガス温は、NOx触媒6が高いNOx浄化率を示す温度範囲に入っている。

【0027】次に、第1、第2実施例に共通の作用を説明する。実際の車両の運転は、アイドル、加速、定常走行、減速、アイドルが繰り返されるので、空燃比はリーンとストイキ間に繰返し変動される。定常状態では、空燃比リーン時には主にはNOx触媒6でNOxが浄化され、ストイキ時には、三元触媒8およびNOx触媒6でNOxは浄化される。NOx触媒6の下流に第2のNOx触媒または三元触媒を配置する場合は、NOx触媒6を通り抜けたNOxは第2のNOx触媒で浄化され、ストイキ時には下流側の三元触媒でも浄化される。

【0028】空燃比が変化する空燃比過渡状態は、空燃比がリーンからストイキに変化するときと、ストイキからリーンに変化するときとでは性状が異なる。空燃比がストイキからリーンに変化するときには、図5に示すようにNOx触媒6のNOx浄化率が数分間過渡的に上

る。このため、空燃比がストイキからリーンに変化したときは、システム全体のNOx浄化率が過渡的に向上する。

【0029】他方、空燃比がリーンからストイキに変化するときには、上流側の三元触媒8または酸化触媒と、NOx触媒6の両方でNOxは浄化される。また、NOx触媒6から離脱したNOxは、下流に別のNOx触媒または三元触媒、酸化触媒を設けた場合は、その触媒によって浄化されるので、外界に排出されるNOx量は十分に低く抑えられる。

【0030】また、アイドル時に空燃比がストイキになってエンジンからの排気ガス中のHC濃度が増えても、上流側の三元触媒8または酸化触媒でHC低減されるので、NOx触媒6の入りガスのHC濃度は低減されており、NOx触媒6のPtがHC吸着被毒を受けることが防止され、NOx触媒6の耐久劣化が防止される。

【0031】

【発明の効果】本発明によればLa等の希土類元素を0.03mol/lcat以上と従来に比べて多量に含むNOx触媒の上流に、HC低減手段（たとえば三元触媒または酸化触媒）を配置したので、空燃比がリーンからストイキに変化して排気ガス中のHC濃度が増えても、それをHC低減手段で十分に低減できるので、NOx触媒の白金のHC吸着被毒を抑制でき、排気浄化装置の耐久性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係る内燃機関の排気浄化装置の系統図である。

【図2】本発明の第1実施例に係るNOx触媒、三元触媒または酸化触媒の配置図である。

【図3】本発明の第2実施例に係る内燃機関の排気浄化装置の系統図である。

【図4】Laを多く含むNOx触媒のNOx浄化率対HC濃度特性図である。

【図5】Laを多く含むNOx触媒の、空燃比変動時のNOx濃度対時間特性図である。

【図6】各種触媒のNOx浄化率対空燃比特性図である。

【符号の説明】

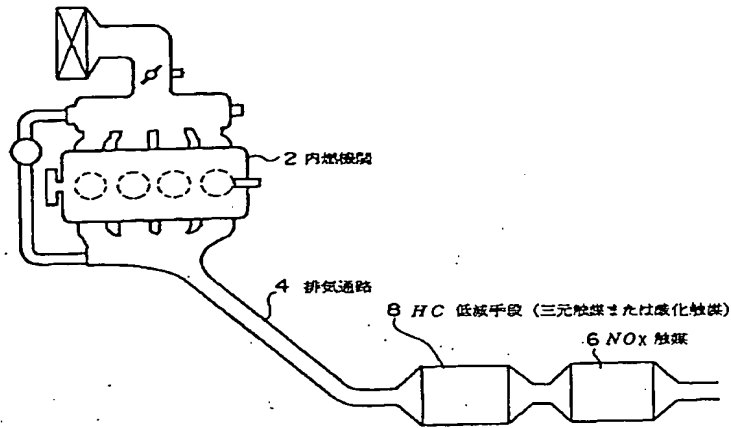
2 内燃機関

4 排気通路

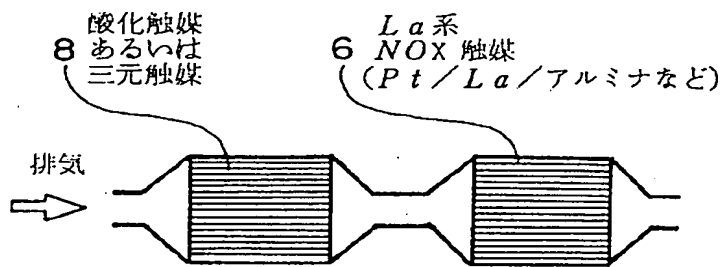
6 NOx触媒

8 三元触媒または酸化触媒

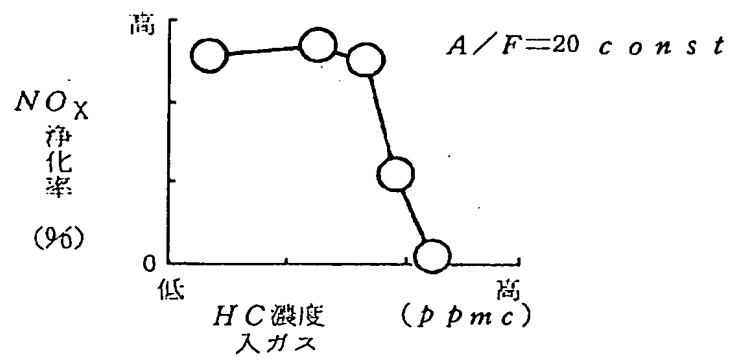
【図1】



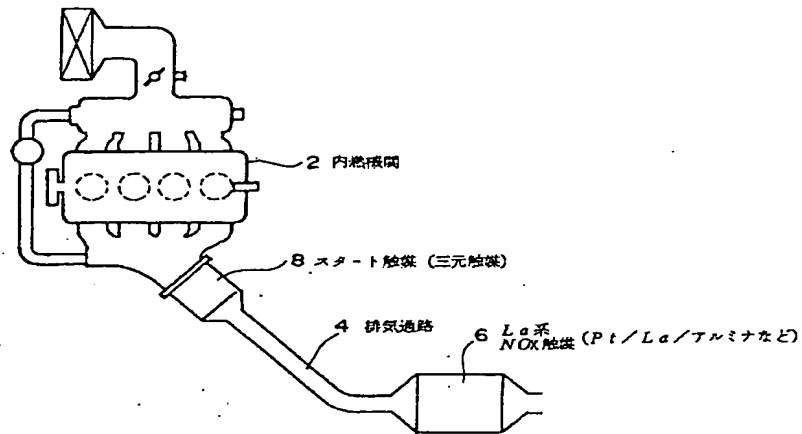
【図2】



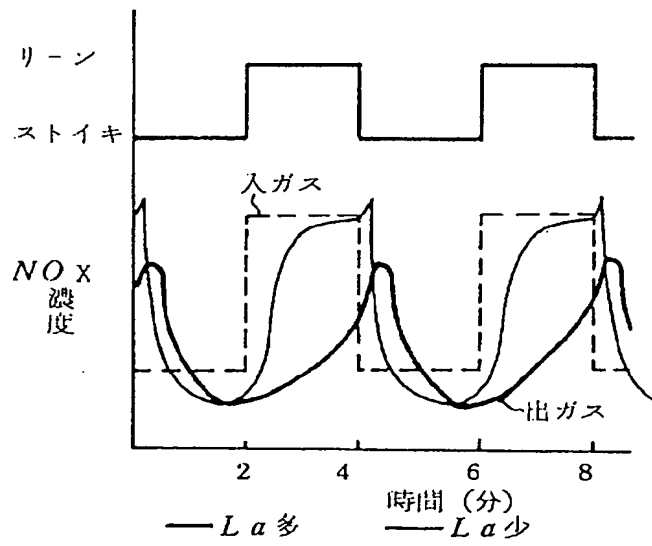
【図4】



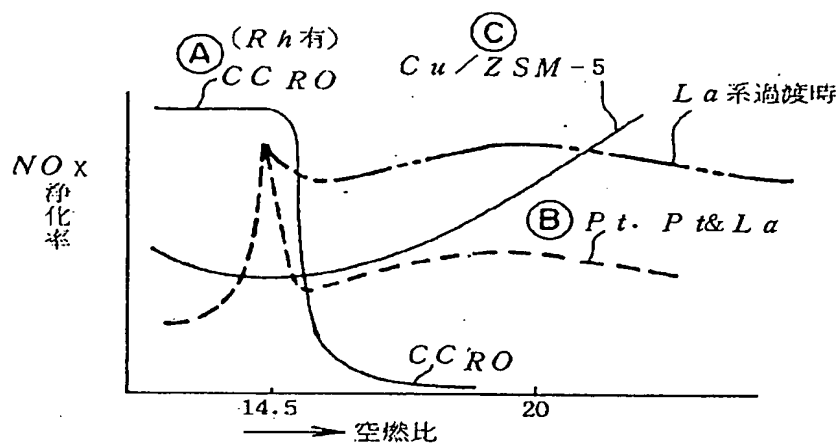
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 恵太
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 野平 英隆
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 中西 清
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 井口 哲
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 木原 哲郎
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 村木 秀昭
愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内